

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

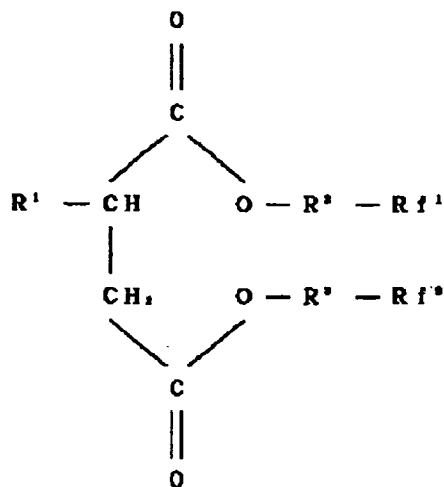
(11) Publication number: **09323956 A**(43) Date of publication of application: **16.12.97**

(51) Int. Cl.

C07C 69/63(21) Application number: **08160832**(22) Date of filing: **31.05.96**(71) Applicant: **WAKO PURE CHEM IND LTD**(72) Inventor:
**IRITANI TAKEHIKO
TOTSUKA TOMOTAKA
SHIMOMURA MASAHIRO****(54) NEW SUCCINIC DERIVATIVE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new succinic derivative useful as a resin modifier.

SOLUTION: This new succinic derivative of the formula (R^1 is a 1-14C alkyl; R^2 and R^3 are each a 1-5C alkylene; Rf^1 and Rf^2 are each a 1-20C fluorine-substituted alkyl), e.g. diperfluorooctylethyl octadecylsuccinate, is obtained by a reaction of an alkyl-substituted succinic anhydride with a fluorine-substituted alkylalcohol in a solvent (e.g. toluene) in the presence of a desiccant (e.g. concentrated sulfuric acid), while removing water formed as a by-product in the reaction, under the condition of heating reflux. When blended with a resin composed of polymer compounds, such as polyvinyl chloride, polyethylene, etc., this compound gives the resin high water repellency and low surface tackiness, and can reduce the friction coefficient of the resin surface.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323956

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl.⁶

C 0 7 C 69/63

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 7 C 69/63

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-160832

(22) 出願日 平成8年(1996)5月31日

(71) 出願人 000252300

和光純薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

(72) 発明者 入谷 健彦

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72) 発明者 戸塚 智貴

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72) 発明者 下村 昌弘

東京都中央区日本橋本町二丁目1番7号
和光純薬工業株式会社東京支店内

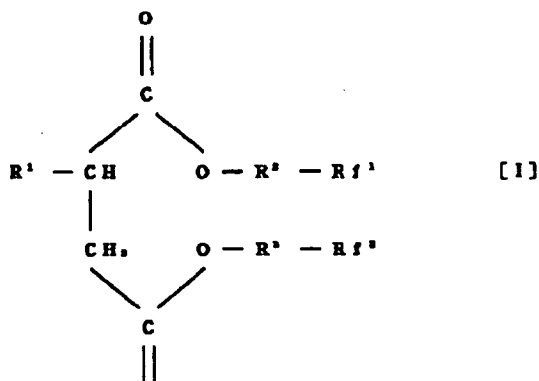
(54) 【発明の名称】 新規なコハク酸誘導体

(57) 【要約】

【課題】 樹脂中にブレンド使用した場合でも層分離或いはブリーディング現象を起こさずに、樹脂に撥水性及び低粘着性を与え樹脂表面のスベリ係数を低減させる等、樹脂の改質剤として有用なコハク酸誘導体を提供。

【解決手段】 下記一般式 [I]

【化1】



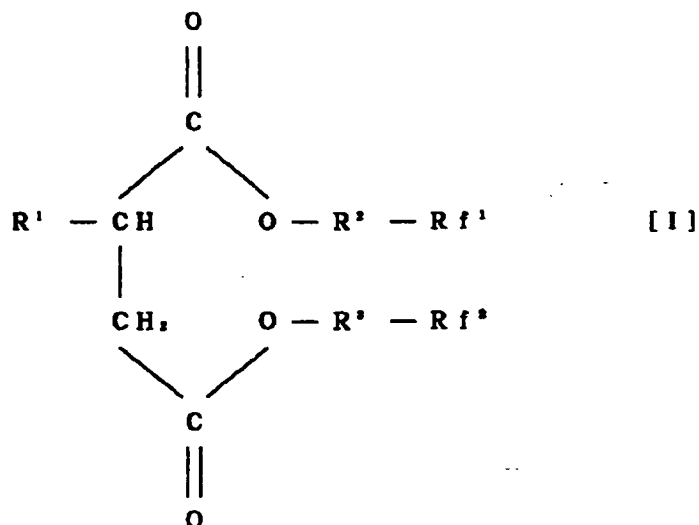
(式中、R¹は炭素数が11~24のアルキル基を表し、R²

及びR³は夫々独立して炭素数が1~6のアルキレン基を表す。また、Rf¹及びRf²は夫々独立して炭素数が1~20のフッ素置換アルキル基を表す。)で示されるコハク酸誘導体。

【特許請求の範囲】

【化1】

【請求項1】 下記一般式 [I]

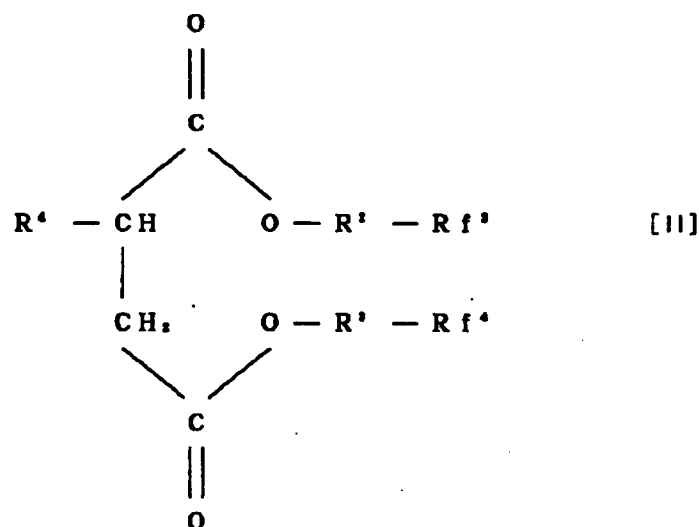


(式中、 R^1 は炭素数が11～24のアルキル基を表し、 R^2 及び R^3 は夫々独立して炭素数が1～6のアルキレン基を表す。また、 Rf^1 及び Rf^2 は夫々独立して炭素数が1～20のフッ素置換アルキル基を表す。)で示されるコ

ハク酸誘導体。

【請求項2】 下記一般式 [II]

【化2】

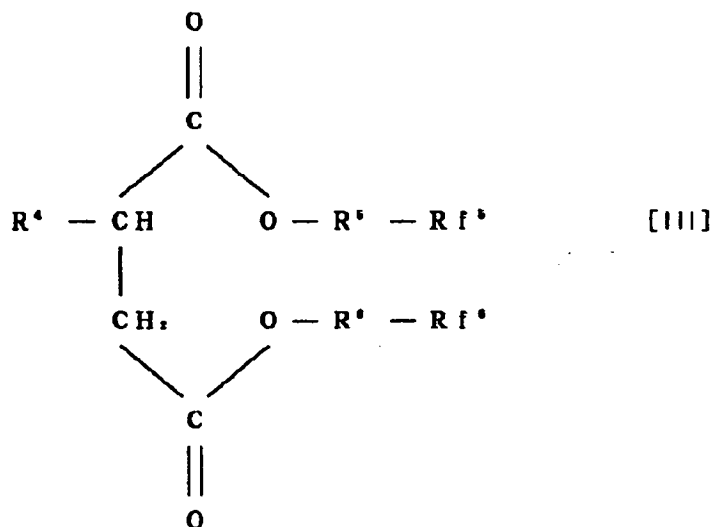


(式中、 R^4 は炭素数が8～10のアルキル基を表し、 R^2 及び R^3 は前記に同じ。また、 Rf^3 及び Rf^4 は夫々独立して炭素数が8～20のフッ素置換アルキル基を表

す。)で示されるコハク酸誘導体。

【請求項3】 下記一般式 [III]

【化3】



(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して炭素数が2～6のアルキレン基を表し、 Rf^5 及び Rf^6 は夫々独立して炭素数が1～7のフッ素置換アルキル基を表す。また、 R^4 は前記に同じ。)で示されるコハク酸誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ビニリデンクロライド-アクリロニトリルコポリマー等の高分子化合物からなる樹脂にブレンド使用することにより、当該樹脂に撥水性及び低粘着性を与え、樹脂表面のスベリ係数を低減させる等、樹脂の改質剤として有用なコハク酸誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂の改質、即ち樹脂の撥水性を良くし、粘着性を低くし、樹脂表面のスベリ係数を低減させる等の目的を達成するためには、従来フッ素化合物やシリコン化合物を樹脂の改質剤として用い、これらを有機溶剤に溶解し樹脂表面に塗布するか、又は樹脂中にブレンドするという方法が主に用いられている。

【0003】上記のフッ素化合物やシリコン化合物を塗布又はブレンドすることによって樹脂に撥水性及び低

粘着性を与え、樹脂表面のスベリ係数を低減させることができるが、これは、これら化合物が吸着性能が低いという性質を有しているためである。そのため、これら化合物を、樹脂表面に塗布した場合には小さな摩擦力を与えても容易にその塗布膜が剥離してしまいその機能を長期間作用させる事ができず、また、樹脂中にブレンドした場合には樹脂自身との混和性が低いために層分離を起こし樹脂強度を低下させたり樹脂表面に滲み出してしまう(ブリーディング現象)という欠点がある。

【0004】

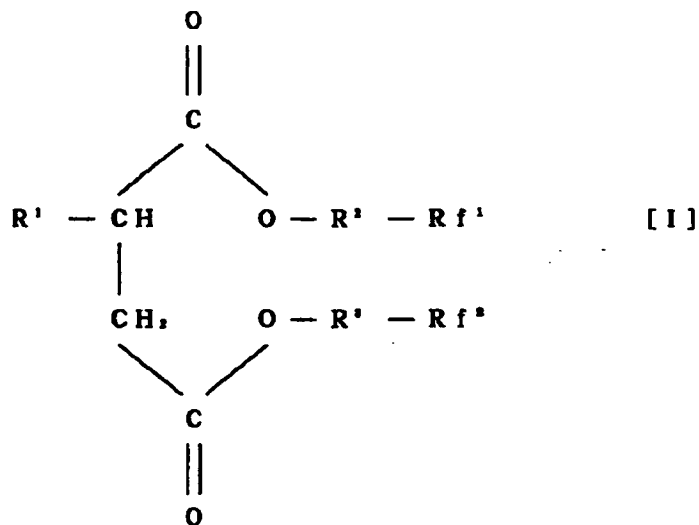
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した問題点に鑑み、樹脂中にブレンド使用した場合でも層分離或いはブリーディング現象を起こさずに、樹脂に撥水性及び低粘着性を与え樹脂表面のスベリ係数を低減させることができるような樹脂の改質剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式【1】

【0006】

【化4】

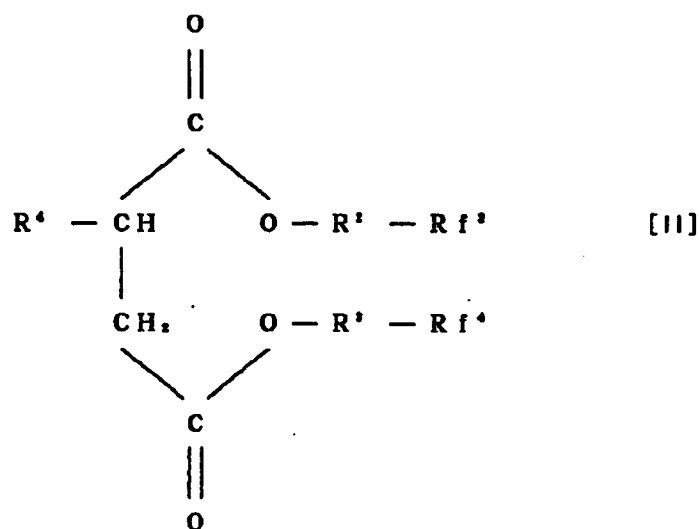


【0007】（式中、 R^1 は炭素数が11～24のアルキル基を表し、 R^2 及び R^3 は夫々独立して炭素数が1～6アルキレン基を表す。また、 Rf^1 及び Rf^2 は夫々独立して炭素数が1～20のフッ素置換アルキル基を表す。）で

示されるコハク酸誘導体、の発明である。また、本発明は、下記一般式 [II]

【0008】

【化5】

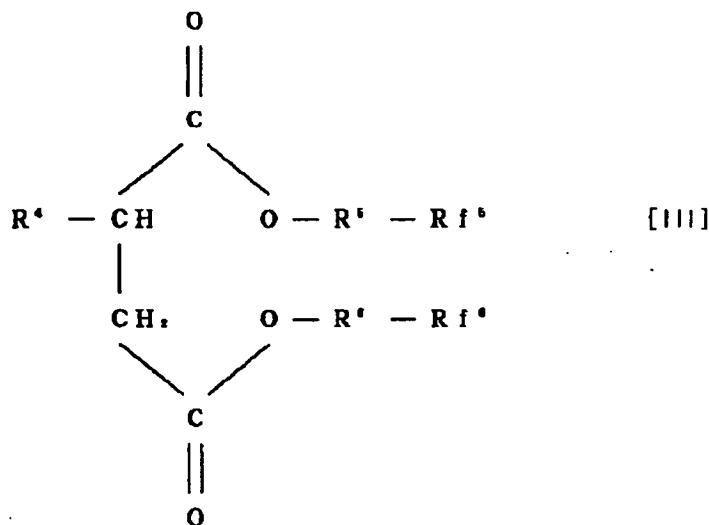


【0009】（式中、 R^4 は炭素数が8～10のアルキル基を表し、 R^2 及び R^3 は前記に同じ。また、 Rf^3 及び Rf^4 は夫々独立して炭素数が8～20のフッ素置換アルキル基を表す。）で示されるコハク酸誘導体、の発明で

ある。さらにまた、本発明は、下記一般式 [III]

【0010】

【化6】



【0011】(式中、 R^5 及び R^6 は夫々独立して炭素数が2～6のアルキレン基を表し、 Rf^5 及び Rf^6 は夫々独立して炭素数が1～7のフッ素置換アルキル基を表す。また、 R^4 は前記に同じ。)で示されるコハク酸誘導体の、発明である。即ち、本発明者らは、樹脂の改質剤として樹脂中にブレンド使用した場合でも層分離或いはブリーディング現象を起こさずに、樹脂に撥水性及び低粘着性を与え樹脂表面のスベリ係数を低減させるような化合物について鋭意研究を行った結果、一般式【I】～【III】で示されるコハク酸誘導体が従来の化合物の問題点を解決する優れた分子構造を有するものであることを見出し本発明に到達した。

【0012】一般式【I】に於いて R^1 で示されるアルキル基としては、炭素数11～24、好ましくは15～20のアルキル基が挙げられ、これらは直鎖状でも分枝状でも或いは環状の何れにても良い。具体的にはウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、2-エチルデシル基、3-エチルテトラデシル基、2-エチルオクタデシル基等が挙げられる。

【0013】一般式【I】及び【II】に於いて R^2 及び R^3 で示されるアルキレン基としては、夫々独立して炭素数1～6、好ましくは2～6のアルキレン基が挙げられ、これらは直鎖状又は分枝状の何れにても良い。具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、2-メチルプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0014】一般式【I】に於いて Rf^1 及び Rf^2 で示されるフッ素置換アルキル基としては、アルキル基の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されたものであればよく、全ての水素原子がフッ素原子で置換され

ているものを含む。これらフッ素置換アルキル基のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは8～20、より好ましくは8～12のアルキル基が挙げられ、これらは直鎖状でも分枝状でも或いは環状の何れにても良い。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、7-メチルオクチル基、9-メチルデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられ、フッ素置換アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子がフッ素化された、例えばフルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、フルオロヘプチル基、フルオロオクチル基、フルオロノニル基、フルオロデシル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、フルオロシクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロエチル基、3,3,3,4,4-ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロ-tert-ブチル基、パーフルオロ-sec-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロ-tert-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロ-7-メチルオクチル基、パーフルオロ-9-メチルデシル基、パーフルオロシクロプロピル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0015】一般式 [II] 及び [III] に於いて R^4 で示されるアルキル基としては、炭素数 8~10 のアルキル基が挙げられ、これらは直鎖状でも分枝状でも或いは環状の何れにても良い。具体的にはオクチル基、ノニル基、デシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

【0016】一般式 [II] に於いて R^3 及び R^4 で示されるフッ素置換アルキル基としては、夫々独立して、アルキル基の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されたものであればよく、全ての水素原子がフッ素原子で置換されているものを含む。これらフッ素置換アルキル基のアルキル基としては、炭素数 8~20、好ましくは 8~12 のアルキル基が挙げられ、これらは直鎖状でも分枝状でも或いは環状の何れにても良い。具体的にはオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、7-メチルオクチル基、9-メチルデシル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられ、フッ素置換アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子がフッ素化された、例えばフルオロオクチル基、フルオロノニル基、フルオロデシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロ-7-メチルオクチル基、パーフルオロ-9-メチルデシル基、パーフルオロ-2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

【0017】一般式 [III] に於いて R^5 及び R^6 で示されるアルキレン基としては、夫々独立して、炭素数 2~6 のアルキレン基が挙げられ、これらは直鎖状又は分枝状の何れにてもよい。具体的にはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0018】一般式 [III] に於いて R^5 及び R^6 で示されるフッ素置換アルキル基としては、夫々独立して、アルキル基の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されたものであればよく、全ての水素原子がフッ素原子で置換されているものを含む。これらフッ素置換アルキル基のアルキル基としては、炭素数 1~7 のアルキル基が挙げられ、これらは直鎖状でも分枝状でも或いは環状の何れにても良い。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、フッ素置換アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子がフッ素化された、例えばフルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、フルオロヘプチル基、ジフルオロメチル基、ジ

フルオロエチル基、フルオロシクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロエチル基、3,3,3,4,4-ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロ-*tert*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロシクロプロピル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0019】尚、各種樹脂にブレンド使用する場合の、樹脂との親和性、樹脂の改質効果等を考慮すると、本発明化合物の中でも、一般式 [I] で示される化合物であって、 R^1 が炭素数 15~20 のアルキル基、 R^2 及び R^3 が夫々独立して炭素数 2~6 のアルキレン基、並びに R^1 及び R^2 が夫々独立して炭素数 8~20、より好ましくは 8~12 のフッ素置換アルキル基である化合物が好ましい。

【0020】本発明化合物は、例えば、下記の如き製造法により容易に合成することができる。即ち、アルキル置換無水コハク酸 1 当量と、これに対し 1 種又は 2 種のフッ素置換アルキルアルコール 2~2.5 当量とを、例えばトルエン、ベンゼン等の水と共沸する性質を有する溶媒中、例えば濃硫酸、*p*-トルエンスルホン酸等の脱水触媒の存在下、副生する水を除去しながら加熱還流下に反応させる。その後、常法により結晶を得、必要に応じて通常この分野で行われる精製方法により処理することにより、本発明化合物が容易に得られる。

【0021】本発明化合物をブレンド使用することが可能な樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ビニリデンクロライド-アクリロニトリルコポリマー等の高分子化合物からなるものが挙げられる。

【0022】本発明化合物をこれら樹脂にブレンドする方法としては例えば以下の如き方法が挙げられる。即ち、ペレット状の所定の樹脂に、本発明化合物の粉末をまぶした後、熔融させ、要すれば成形することにより本発明化合物がブレンドされた樹脂を容易に作ることができる。

【0023】本発明化合物を樹脂にブレンド使用の際の使用量としては、少なすぎると効果がなく、逆に多すぎると本発明化合物どうしが付着して層分離をおこすことになるので、樹脂に対し、本発明化合物を 0.1~10W/W % 程度、好ましくは 0.1~5W/W % 程度用いるのが望ましい。

【0024】

【作用】本発明化合物は、分子内に長鎖アルキル基を有しているため、各種樹脂中にブレンド使用された場合に

は、該長鎖アルキル基によりいわゆるアンカー構造を取るために、ブレンドされた樹脂と強い親和性を示し、樹脂表面において外部からの応力に対しても簡単に剥離することが無い。そして、本発明化合物は、エステル結合しているフッ素置換アルキル基を有しているため、各種樹脂中にブレンド使用された場合には、樹脂表面にフッ素置換アルキル基による層が生じて、該樹脂に撥水性及び低粘着性を与え、樹脂表面のスベリ係数を低減するという効果を奏するので、所謂樹脂表面の改質が可能である。さらに、本発明化合物はエステル結合を2基有することで分子内のエンタルピーを低減させているので有機溶剤に優れた溶解性を示す。

【0025】本発明の化合物は、上記の如き分子構造を有するために、各種樹脂に対して強い親和性を有すると共に、該樹脂に撥水性及び低粘着性を与え、樹脂表面のスベリ係数を低減させるという、相反する目的を同時に達成し得るので、従来困難であった各種樹脂表面の改質に極めて効果的なものである。以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

【0026】

【実施例】

実施例1.

(1) オクタデシルコハク酸ジパーフルオロオクチルエチルエステルの合成

オクタデシル無水コハク酸 50 g (0.14 mol)、パーフルオロオクチルエタノール 135 g (0.29 mol)、トルエン 280mlを混合し、これに濃硫酸 5 gを注入後、加熱還流して副生する水を除去しながら、6時間反応させ

た。反応後5～8℃に冷却し析出した結晶を濾取した。その後、湿晶のままアセトン 300mlに加熱溶解させ、脱色炭吸着処理後冷却、晶析させた。この溶液を10～15℃で2時間攪拌後、結晶を濾取し、アセトン及び水で洗浄し、乾燥してオクタデシルコハク酸ジパーフルオロオクチルエチルエステル 143 gを白色結晶性粉末として得た。収率 80.0%。融点 59.1～60.9℃。本品はNMR分析により目的物であることを確認した。

¹HNMR δ ppm (CDCl₃)

0.88 (3H, t, オクタデシル基メチル), 1.25 (32H, s, オクタデシル基メチレン16×2), 1.40～1.75 (2H, m, オクタデシル基メチレン1×2), 2.35～2.90 (7H, m, コハク酸メチン1+コハク酸メチレン1×2+エステル基メチレン2×2), 4.38～4.40 (4H, q, エステル基メチレン2×2)

また、ガスクロマトグラフ分析の結果、含有量は 99.1 % (面積百分率) であり、モノエステル体を 0.5% (面積百分率) 含んでいた。

【0027】(2) 表面接触角の測定

ビニリデンクロライド-アクリロニトリルコポリマー板、及びビニリデンクロライド-アクリロニトリルコポリマーのペレットに(1)で得た本発明化合物を1 W/W %まぶした後溶融させ板状に成形したものについて、各種液体に対する表面接触角をFACE CONTACT-ANGLE METER CA-D [協和界面科学(株)製。]により測定した。結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

表1

液 体	表 面 接 触 角 (°)	
	コポリマーへの本発明化合物添加量 (W/W%)	
	0	1
水	81	101
ヨウ化メチル	32	51
ヘキサデカン	0	43

【0029】表1の結果から、コポリマーへ本発明化合物を添加することにより、何れの液体との表面接触角も大きくなることが判る。これらの結果は、本発明化合物をコポリマーに添加したことによりコポリマーが濡れにくくなったこと、即ち、コポリマーの撥水性及び低粘着性が上昇し、樹脂表面のスベリ係数が低減したことを示しており、本発明化合物は樹脂の改質剤として極めて有用なものであることが判る。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、樹脂の改質剤として樹脂中にブレンド使用した場合でも層分離或いはブリーディング現象を起こさずに、樹脂に撥水性及び低粘着性を与え樹脂表面のスベリ係数を低減させるような分子構造を有するコハク酸誘導体を提供するものであり、斯業に貢献するところ大なる発明である。

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】

【作用】本発明化合物は、分子内に長鎖アルキル基を有しているため、各種樹脂中にブレンド使用された場合には、該長鎖アルキル基によりいわゆるアンカー構造を取るために、ブレンドされた樹脂と強い親和性を示し、樹

脂表面において外部からの応力に対しても簡単に剥離することが無い。そして、本発明化合物は、エステル結合しているフッ素置換アルキル基を有しているため、各種樹脂中にブレンド使用された場合には、樹脂表面にフッ素置換アルキル基による層が生じて、該樹脂に撥水性及び低粘着性を与え、樹脂表面のスベリ係数を低減するという効果を奏するので、所謂樹脂表面の改質が可能である。さらに、本発明化合物はエステル結合を2個有することで分子内のエンタルピーを低減させているので有機溶剤に優れた溶解性を示す。